

## 双亲性 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 中空核壳微球的合成及表征

马占营<sup>1,2</sup>, 姚秉华<sup>1</sup>, 张 萍<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学 应用化学系, 西安 710054; 2. 咸阳师范学院 化学与化工学院, 咸阳 712000)

**摘 要:** 采用双层包裹-夹层去除法合成了  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  中空核壳微球, 通过正十八烷基三甲氧基硅烷对  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微球表面进行部分修饰, 制得了双亲性  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  中空核壳微球, 并采用 XRD、TEM、BET、FT-IR 和 UV-Vis DRS 等对样品的晶相结构、形貌、表面结构和吸光性能等进行了表征。以染料亚甲基蓝模拟环境污染物, 考察了  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  在紫外光下的光催化性能。结果表明:  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  样品呈微球状, 具有明显的核-多孔壳结构, 在核与多孔壳层之间存在纳米空间层, 样品中  $\text{TiO}_2$  核具有锐钛矿结构;  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  样品具有双亲性, 能分布于水/油两相界面处。在紫外光照射下, 反应 180 min,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  对亚甲基蓝的降解率分别达 89.4% 和 83.8%。在此基础上, 本研究探讨了  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  中空核壳微球的合成机理及表面部分改性机理。

**关 键 词:** 双亲性; 核壳微球; 光催化; 合成

中图分类号: O644 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Amphiphilic $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ Core-shell Microspheres

MA Zhan-Ying<sup>1,2</sup>, YAO Bing-Hua<sup>1</sup>, ZHANG Ping<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  core-shell microspheres were successfully prepared *via* double-coating with polyfurfuryldehyde and silica, and then removing the mid-layer to create a nanovoid layer between  $\text{TiO}_2$  core and silica shell. The surfaces of  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  were modified by partial alkylsilylation of *n*-octadecyltrimethoxysilane to render the surface with amphiphilicity to prepare  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ . Both the  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  and the  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  were characterized using XRD, TEM, BET, FT-IR and UV-Vis DRS techniques. Results demonstrated that the as-prepared  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  showed core( $\text{TiO}_2$ )-hollow-shell(silica) microspherical structure. The  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  sample was amphiphilic core-shell microspheres and it could be easily located at the boundary of the dual-phase mixture. Under UV light irradiation for 180 min, the methylene blue degradation rate of  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  photocatalysis reached 89.4% and 83.8%, respectively. Based on these results, possible mechanisms of  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  core-hollow-shell microspheres formation and partial modification were discussed.

**Key words:** amphiphilic; core-shell microsphere; photocatalysis; preparation

收稿日期: 2013-07-18; 收到修改稿日期: 2013-10-08

基金项目: 陕西省科技厅攻关项目(2011K17-03-02); 陕西省教育厅科学研究基金(2013JK0690); 国家自然科学基金(21305117) Key Program for Science and Technology Development of Shaanxi Province of China (2011K17-03-02); Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (2013JK0690); National Natural Science Foundation of China(21305117)

作者简介: 马占营(1980-), 女, 博士. E-mail: mazhanying@163.com

TiO<sub>2</sub> 电极在紫外光照射下具有氧化还原性于1972年被发现之后,采用TiO<sub>2</sub>作为催化剂分解有机物的探索已有大量报道<sup>[1-2]</sup>。但作为纳米常规悬浮相体系TiO<sub>2</sub>存在使用后易失活、难回收等缺点。为此,人们尝试将TiO<sub>2</sub>负载在玻璃珠<sup>[3]</sup>和蒙脱土<sup>[4]</sup>等载体上制成负载型光催化剂,但因所用的载体比表面积较小,极大地降低了TiO<sub>2</sub>的光催化活性。也有研究者将TiO<sub>2</sub>沉积于磁性载体(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)上<sup>[5]</sup>,利用磁性分离技术虽然解决了催化剂的回收问题,但磁性载体却削弱了催化剂的光催化性能。

在TiO<sub>2</sub>表面部分接枝有机疏水基团,制成双亲性界面光催化剂可悬浮在水/空气界面上接收光源的垂直照射,进而发生光催化反应,这类催化剂由于悬浮在界面而便于简单回收。然而,若在催化剂表面直接接枝疏水基团会因催化剂催化的无选择性,将本身表面接枝的疏水基团降解,导致催化剂沉入溶液底部,引起催化剂失活、回收困难和二次污染。为解决这类问题,本实验室<sup>[6]</sup>和其它研究者<sup>[7]</sup>曾报道采用具有光化学惰性的SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>作为中间过渡层制备成中空核壳结构的双亲性界面光催化剂,以削弱TiO<sub>2</sub>对疏水基团的光降解作用,不过该技术很难在催化剂表面完全包覆完整的多孔中空壳层,使得最终制备的样品没有形成真正的中空核壳结构,因此结果并不理想。

本研究采用双层包裹-夹层去除法制备了SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>中空型核壳微球,再在SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>表面部分接枝正十八烷基三甲氧基硅烷(ODMS),制备了 $w/o$ -SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>双亲性界面光催化剂,并对其结构及双亲性进行了表征分析,以亚甲基蓝(methylene blue, MB)模拟环境污染物,评价了样品的光催化性能。

## 1 实验方法

### 1.1 纳米TiO<sub>2</sub>颗粒的活化

由于纳米TiO<sub>2</sub>颗粒(北京德科岛金科技有限公司)尺寸小,其表面容易出现杂质吸附。为了除去表面吸附的杂质并增加其表面的羟基密度和氢离子密度,本实验对纳米TiO<sub>2</sub>微粒进行了如下预处理:将5.0 g TiO<sub>2</sub>在100 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub>中于60 °C搅拌12 h。然后将其在100 mL 3 mol/L HCl中120 °C回流6 h。离心分离,水洗至悬浊液pH为5~6,超声数小时后,得到稳定的TiO<sub>2</sub>悬浊液备用。

### 1.2 SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>核壳微球的合成

SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>核壳微球采用双层包裹-夹层

去除法合成。整个过程包括三个步骤:1)采用反相微乳液聚合在TiO<sub>2</sub>微粒表面包覆聚糠醛(PFD)。取50 mL上述TiO<sub>2</sub>悬浊液,加入一定量的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,超声30 min,形成悬浊液A;将6 mL糠醛(FD)溶解在一定体积的二甲苯中,形成溶液B;将悬浊液A缓慢加入溶液B中,加入适量过硫酸铵(APS),反应24 h后,过滤,水洗,真空干燥,得到PFD-TiO<sub>2</sub>样品。2)采用改进的Stöber法在PFD-TiO<sub>2</sub>纳米粒子表面包裹SiO<sub>2</sub>。称取0.2 g TiO<sub>2</sub>-PFD加入到35 mL含1.25 mL 十八烷基三氯硅烷(OTS)和3 mL硅酸乙酯(TEOS)的无水乙醇溶液中,磁力搅拌使其分散均匀后,依次加入2.5 mL 浓氨水和5 mL水。反应一定时间后,过滤,水洗、烘干,即得SiO<sub>2</sub>-PFD-TiO<sub>2</sub>样品。其它条件不变,仅改变TEOS的加入量,得到不同壳层厚度的SiO<sub>2</sub>-PFD-TiO<sub>2</sub>样品。3)热处理去除夹层PFD。将SiO<sub>2</sub>-PFD-TiO<sub>2</sub>于空气气氛中600 °C热处理2 h,得到SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>中空核壳微球。

### 1.3 $w/o$ -SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>双亲性核壳微球的制备

称取0.5 g SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>加少量水使其润湿而团聚,再将其分散在10 mL含0.5 mL ODMS的二甲苯溶液中,磁力搅拌2 h,抽滤,分别用二甲苯、丙酮洗涤数次,以除去未反应的硅烷偶联剂,烘干,得到 $w/o$ -SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>双亲性核壳微球( $w$ 表示亲水性, $o$ 表示亲油性)。

### 1.4 光催化实验

光催化反应在自制圆筒形反应器中进行<sup>[8]</sup>。移取100 mL MB溶液(10 mg/L)于石英试管中,加入100 mg催化剂,首先避光吸附20 min,然后开启高压汞灯(125 W),通冷却水,每隔20 min取样,过滤去除催化剂,在紫外-可见分光光度计上测降解液在最大吸收波长(664 nm)处的吸光度,通过工作曲线计算降解液中被降解物的浓度,根据下式计算降解率 $\eta$ :

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

其中, $c_t$ 、 $c_0$ 分别为反应时间为 $t$ 时及初始的MB溶液浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM分析

#### 2.1.1 纯TiO<sub>2</sub>、PFD-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>和 $w/o$ -SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>微粒的微观形貌观察

图1为纯TiO<sub>2</sub>、PFD-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>和

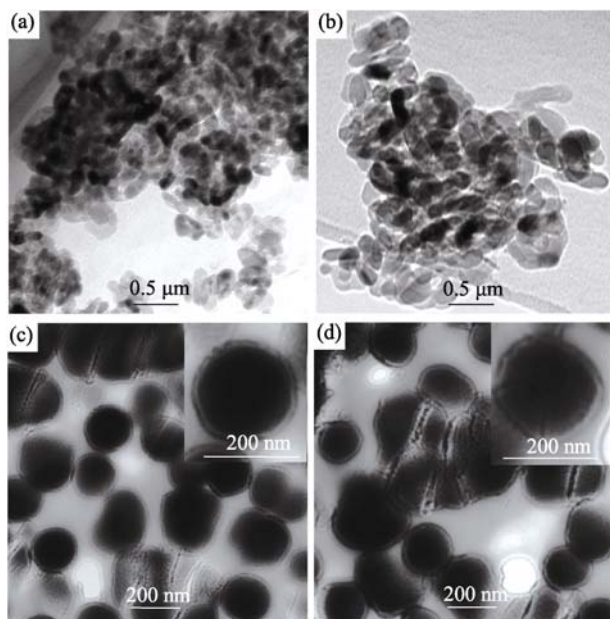


图 1 纯  $\text{TiO}_2$ (a)、PFD- $\text{TiO}_2$ (b)、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  (c)和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (d)微粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of pure  $\text{TiO}_2$ (a), PFD- $\text{TiO}_2$ (b),  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (c) and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (d) particles

$w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微粒的 TEM 照片,从图中可以看出,纯  $\text{TiO}_2$ (图 1(a))以及 PFD- $\text{TiO}_2$ (图 1(b))微粒均为无规则形貌,颗粒之间均有一定的团聚现象,尺寸均分布在 20~30 nm 之间。 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (图 1(c))和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (图 1(d))微粒的尺寸有所增大,约为 200 nm 左右,呈规整的球形形貌。且体系中不存在分相的无规则颗粒,也未发现微细附着现象,在核与壳之间保留有清晰的纳米空间层,这是由于通过热处理去除中间夹层 PFD 后留下空隙层所致。该空隙层的存在有利于光催化反应中 MB 分子与内核  $\text{TiO}_2$  之间进行传质<sup>[9]</sup>。

### 2.1.2 TEOS 用量对 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 微粒微观形貌的影响

图 2 为加入不同量 TEOS 时得到的  $\text{SiO}_2$ -void-

$\text{TiO}_2$  微粒的 TEM 照片。当 TEOS 加入量为 1 mL 时(图 2(a)),  $\text{TiO}_2$  微粒表面没有被完全包覆,这可能是由于 TEOS 加入量过少,生成的  $\text{SiO}_2$  量不足以完全连续包覆  $\text{TiO}_2$ ; 当 TEOS 加入量为 3 mL 或 5 mL 时(图 2(b)、(c)),所有的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子均不同程度地被  $\text{SiO}_2$  包覆,几乎没有发现未被包覆的  $\text{TiO}_2$ ,且后续热分解去除夹层 PFD 时产生的气体逸出时未使壳层塌陷,即在本实验条件下,TEOS 加入量为 3 或 5 mL 时,所得  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微粒具有中空型核壳结构。

### 2.2 样品的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线及孔径分析

图 3 为  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (a)和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  (b)微粒的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线以及 BJH 孔径分布图(内置图)。可以看出,图 3(a)中,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  的吸附-脱附等温线类似于 IV 型,在相对压力  $P/P_0=0.4\sim 0.9$  范围内出现明显的毛细凝聚现象,等温线发生显著突跃,伴有 H2 型的回滞环,说明  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  样品具有“墨水瓶”状孔道<sup>[10]</sup>。本实验中,孔结构的形成可能是因为,在 PFD- $\text{TiO}_2$  表面包覆  $\text{SiO}_2$  时,使用了 TEOS 和 OTS 作为硅源,所以在  $\text{SiO}_2$  壳层上会有来自 OTS 的长链有机基团,在随后的热处理除去夹层 PFD 时,OTS 上的有机长链也被热分解去除,从而在  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微球的壳层上会留有长链有机基团的痕迹,即在  $\text{SiO}_2$  壳层上留下孔道<sup>[11]</sup>。此外,热处理去除夹层 PFD 时产生的气体在逸出时也可能使壳层留下孔道。这些孔道结构的存在有利于反应体系中的 MB 分子向  $\text{TiO}_2$  内核扩散、传质、吸附,进而在其表面活性位发生光催化反应。与图 3(a)相比,图 3(b)中的吸附-脱附等温线中回滞环不明显,可能是由于表面部分接枝 ODMS 时,部分微孔被堵塞所致,但从孔径分布图中依然可以发现  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  样品中有孔结构存在。

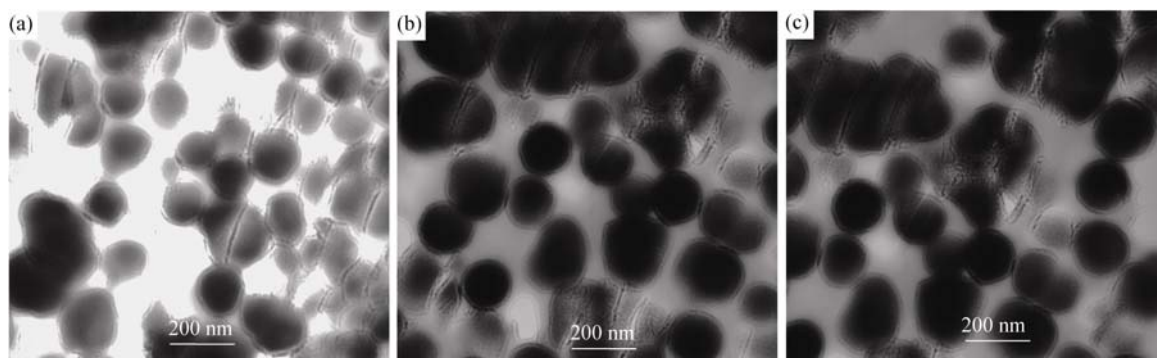
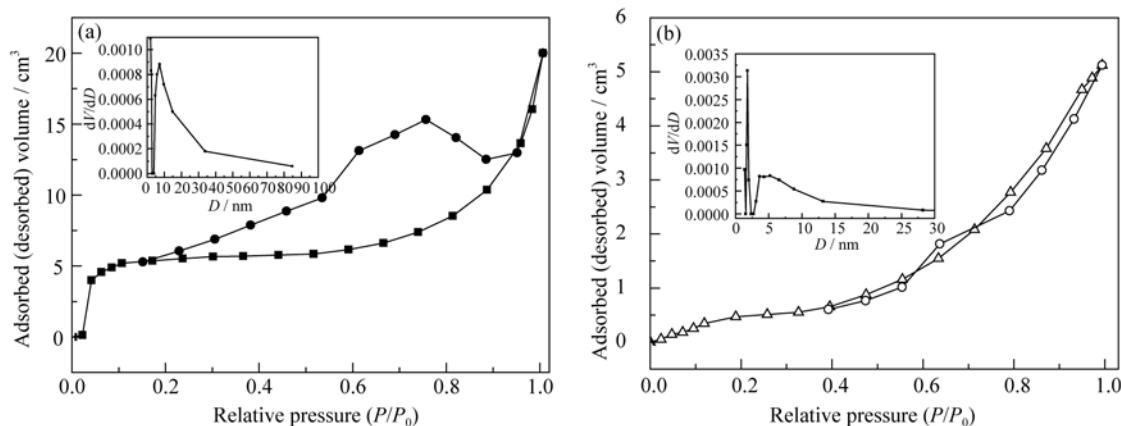


图 2 TEOS 不同加入量条件下所得  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微粒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  particles obtained by using different amount of TEOS  
(a) 1 mL; (b) 3 mL; (c) 5 mL

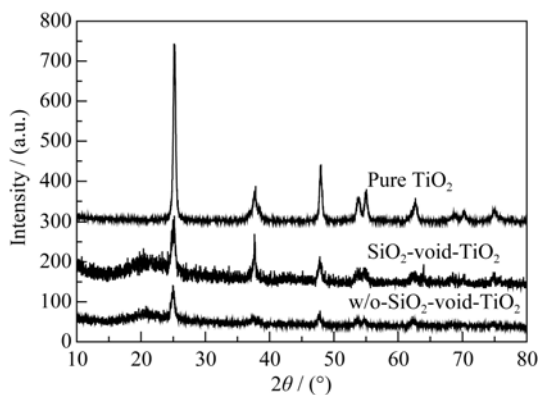
图3  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (a)和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (b)微粒的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线Fig.3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  (a) and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  (b) particles

### 2.3 样品的 XRD 分析

图4为纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱。由图可知, 纯  $\text{TiO}_2$  呈锐钛矿型结构, 峰形尖锐, 说明结晶完整。 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  核壳微球的 XRD 图谱中在  $2\theta$  为  $20^\circ$  附近出现了一个小包峰, 这对应于无定型  $\text{SiO}_2$  的衍射峰。其余峰则与纯  $\text{TiO}_2$  的特征峰一致。与纯  $\text{TiO}_2$  的衍射峰相比,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  核壳微球中  $\text{TiO}_2$  衍射峰的强度都明显减弱, 这是由于  $\text{TiO}_2$  表面被包覆所致。这些结果与本课题组之前在  $\text{TiO}_2$  和有机疏水基团间引入隔离层  $\text{SiO}_2$  的 XRD 图谱近似<sup>[6]</sup>。

### 2.4 红外光谱分析

图5为 PFD- $\text{TiO}_2$ (a)、 $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$ (b)、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (c)和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ (d)微粒的红外光谱图, 四幅图中在  $3750\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  范围均有大包峰出现, 归属于表面羟基与吸附水的特征峰, 说明四种微粒表面都有亲水性的  $-\text{OH}$  存在。图5(a)中,

图4 纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱Fig. 4 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 

$1618.93\text{ cm}^{-1}$  附近的强吸收峰为五元杂环碳碳双键  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰或者为表面吸附水的特征峰或者二者都有,  $1400\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可能与  $\text{TiO}_2$  和糠醛高分子链上的极性基团之间的相互作用有关<sup>[12]</sup>,  $1125\text{ cm}^{-1}$  附近的弱吸收峰为五元杂环结构中碳氧  $=\text{C}-\text{O}-\text{X}=\text{基}$  的非对称伸缩振动吸收峰<sup>[13]</sup>。

图5(b)中, 在  $1088\text{ cm}^{-1}$  附近的强吸收峰对应于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的振动吸收峰,  $956\text{ cm}^{-1}$  附近的肩峰归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键的振动吸收峰; 为改善  $\text{TiO}_2$ -PFD 与  $\text{SiO}_2$  的界面亲和力, 实验中, 加入 TEOS 时, 引入了硅烷偶联剂 OTS, 因此在  $2934\text{ cm}^{-1}$  附近出现了对应于 OTS 长链上  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动吸收峰。

与谱线图5(b)相比, 图5(c)中位于  $956\text{ cm}^{-1}$  和  $2934\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失, 说明  $873\text{ K}$  温度下将  $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$  热处理 2 h 后, 破坏了  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键, 以及 OTS 和 PFD 也被完全热分解。

图5(d)中在  $2925$ 、 $2856$  和  $1463\text{ cm}^{-1}$  附近出现了新的吸收峰, 这归属于饱和  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动吸收峰以及弯曲振动吸收峰, 说明在  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微粒表面引入了疏水性的硅烷基团; 从而使改性后的  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  微粒表面同时具有疏水性和亲水性。

### 2.5 紫外-可见漫反射分析

纯  $\text{TiO}_2$  纳米微粒、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  以及  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  核壳微球的紫外-可见漫反射图谱(图6)显示,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  核壳微球具有与纯  $\text{TiO}_2$  微粒相似的吸收曲线, 吸收强度略有减弱, 这说明在  $\text{TiO}_2$  微粒表面包覆的  $\text{SiO}_2$  壳层较薄且含量较少。

### 2.6 双亲性

样品的双亲性测试采用文献[6,14]所述的方法。图7显示了二甲苯/水以及水/氯仿两相界面下样品所处的位置。由图可知, 未经改性的  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$

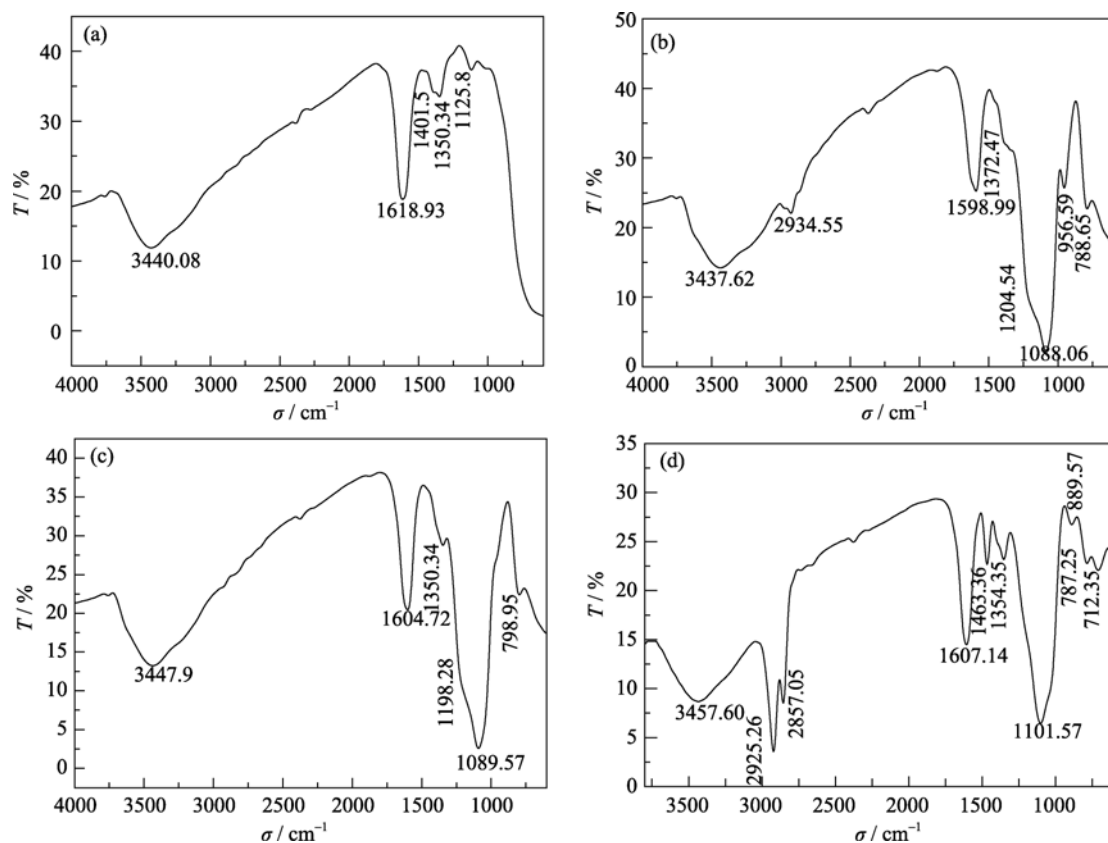


图 5 PFD-TiO<sub>2</sub>(a)、SiO<sub>2</sub>-PFD-TiO<sub>2</sub>(b)、SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>(c)和 w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>(d)微粒的 FT-IR 图谱  
Fig. 5 FT-IR spectra of PFD-TiO<sub>2</sub>(a), SiO<sub>2</sub>-PFD-TiO<sub>2</sub>(b), SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>(c) and w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>(d) particles

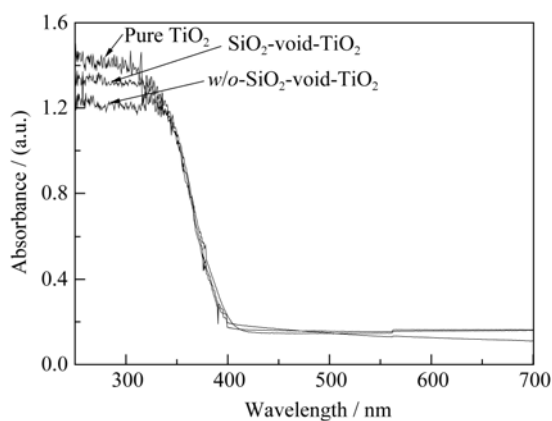


图 6 纯 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 和 w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 微粒的紫外-可见漫反射谱图  
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of bare TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> and w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> particles

在二甲苯/水体系及水/氯仿体系中均处于水相 (图 7A, D), 表现为亲水性。而经 ODMS 改性后得到的 w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 样品在二甲苯/水及水/氯仿体系中都分布于两相的相界面处(图 7B, C), 表现为界面双亲性。

## 2.7 SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 核壳微球的合成机理

如图 8 所示, SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 核壳微球的合成

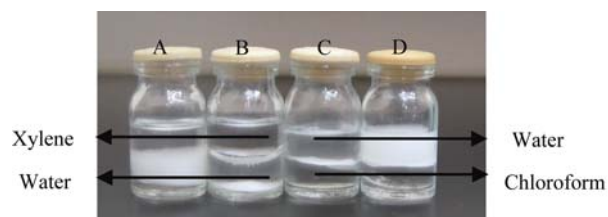


图 7 SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 和 w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> 在水/油两相中的分散性

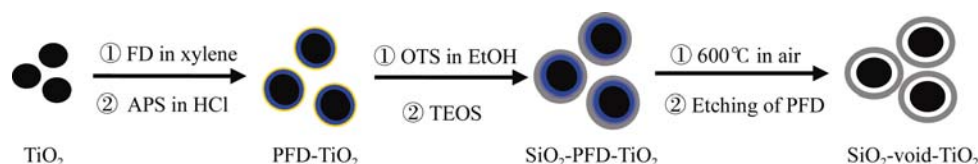
Fig. 7 Dispersibility of SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> and w/o-SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub> in water/oil phases

A and B: xylene/water phases; C and D: water/chloroform phases

采用双层包裹-夹层去除法合成, 即在TiO<sub>2</sub>核粒子表面依次包覆高分子PFD和SiO<sub>2</sub>, 然后通过高温热处理将中间层高分子去除, 从而在TiO<sub>2</sub>核和SiO<sub>2</sub>壳层之间留下纳米空间层。本合成过程中包覆SiO<sub>2</sub>壳层时, 使用了TEOS和OTS作为硅源, SiO<sub>2</sub>壳层上会有来自OTS的长链有机基团, 在随后的热处理去除夹层PFD时, 长链有机基团也被热分解去除, 从而在SiO<sub>2</sub>-void-TiO<sub>2</sub>微球的壳层上会留有长链有机基团的印迹, 即在SiO<sub>2</sub>壳层上留下孔道; 此外, 热处理去除夹层PFD产生的气体在逸出时也会在壳层留下孔结构。

核壳微球的改性过程与本实验室之前发表的方法<sup>[6]</sup>

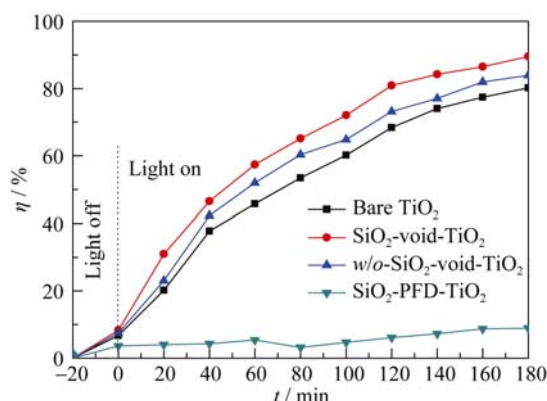


图8  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  核壳微球的合成过程示意图Fig. 8 Schematic illustration for the preparation of  $\text{SiO}_2$ -void-  $\text{TiO}_2$  core-shell nanoparticles

相同,即首先在 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 样品中加入少量水使 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 粒子聚集形成聚集体,当向其中加入含ODMS的二甲苯溶液时,在聚集体 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 外表面的羟基与ODMS反应表现出亲油性;聚集体内部与水接触部分的表面由于未与ODMS接触,而呈现出原有表面羟基的亲水性。因此,改性后的 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 粒子表面同时存在亲水基团和亲油基团,即表现出双亲性。

## 2.8 光催化性能

图9为纯 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 以及 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 在紫外光照射下对MB的降解率随反应时间的变化图。紫外光照射下, $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$ 对MB几乎没有表现出光催化活性,这是因为外层被PFD和 $\text{SiO}_2$ 连续包覆后,减弱了 $\text{TiO}_2$ 对紫外光的吸收,因而阻碍了光催化反应的进行。而在相同条件下,反应180 min时纯 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 以及 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 对MB却有显著的催化降解活性,其降解率分别为80.0%、89.4%和83.8%。这说明壳层 $\text{SiO}_2$ 以及表面部分接枝的硅烷偶联剂ODMS并不会影响 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的发挥。 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 微粒具有相对较高的光催化活性,可归因于 $\text{TiO}_2$ 核与 $\text{SiO}_2$ 壳层之间有纳米空间层存在,该纳米空间层的存在为 $\text{TiO}_2$ 降解MB分子提供了反应场所;孔

图9 纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  和  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  对 MB 的降解率随反应时间的变化关系Fig. 9 Degradation efficiency of MB solution with bare  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ -PFD- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  and  $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$  samples after reaction for different time

径分布图(图3)显示 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 以及 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 样品均有介孔存在,利于反应体系中的MB分子向 $\text{TiO}_2$ 内核扩散、传质、吸附,进而可在其表面活性点发生光催化反应;另外,这些表面孔道的存在也利于光催化降解产物从 $\text{TiO}_2$ 内核表面脱附,利于光催化性能的发挥<sup>[15]</sup>。

与 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 相比, $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 的光催化活性略有降低可能是因为, $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 表面接枝的部分疏水基团会覆盖部分活性中心,从而在反应时使溶液中产生的活性基团减少,光催化性能随之降低。尽管 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 的光催化活性与 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 相比略有降低,但由于它处于界面上可以快速实现固液分离,不会对水体的污染。相比之下,纯 $\text{TiO}_2$ 以及未改性的 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 光催化剂由于回收困难、使用成本高而难以广泛应用。

## 3 结论

本研究采用双层包裹-夹层去除法成功合成了 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 核壳微球,并在其表面实现部分接枝硅烷偶联剂ODMS,合成了 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 双亲性核壳微球,可将其用作光催化剂有效降解MB染料。 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 光催化剂可以悬浮于两相界面, $\text{SiO}_2$ 壳层的存在有效地保护了有机疏水基团不被 $\text{TiO}_2$ 光催化降解,从而使得 $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 具有优良的界面光稳定性。光催化实验结果表明, $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 与 $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 对MB均表现出较高的光催化降解能力。相比之下, $w/o$ - $\text{SiO}_2$ -void- $\text{TiO}_2$ 由于可以稳定悬浮在界面上而便于实现固液分离,不会对水体的二次污染,因而在环境污染物的处理方面将会展现更加广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.
- [2] PENG XIN-YAN, DING EN-YONG. Preparation and characteriza-

- tion of flower-like  $\text{TiO}_2$  induced by rod-like nanocrystalline cellulose. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1069–1073.
- [3] ZHENG ZHAO-KE, HUANG BAI-BIAO, QIN XIAO-YAN, *et al.* Visible-light photocatalyst of glass-microspheres/ $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ : synthesis and characterization. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**(11): 1898–1902.
- [4] SUN HONG-JUAN, LIU YING, PENG TONG-JIANG, *et al.* Phase transition of  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2$ /montmorillonite nanocomposites. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **27**(3): 403–408.
- [5] LIAO ZHEN-HUA, CHEN JIAN-JUN, YAO KE-FU, *et al.* Preparation and characterization of nanometer-sized magnetic photocatalyst  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Chinese Journal of Inorganic Material*, 2004, **19**(4): 749–754.
- [6] MA ZHAN-YING, YAO BING-HUA, NIU JIN-FEN, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2$  phase boundary catalyst and its catalytic property. *Technology of Water Treatment*, 2010, **36**(12): 30–35.
- [7] CHEN CHENG, WANG CHENG, WANG TAO, *et al.* Study on a novel hollow structure interface photocatalyst. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2008, **25**(4): 462–465.
- [8] MA ZHAN-YING, YAO BING-HUA, LIU MIN, *et al.* Synthesis of hollow  $\text{BiVO}_4$  nanospheres with monoclinic scheelite structure and their photocatalytic property. *Chinese Journal of Molecular Catalysis*, 2010, **24**(6): 549–555.
- [9] XU ZHANG-LIAN, WANG CHENG, WANG TAO, *et al.* Preparation and properties of nanovoid  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  phase-boundary photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, **29**(10): 987–991.
- [10] CHOI S Y, MAMAK M, COOMBS N, *et al.* Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso- $\text{nc-TiO}_2$ : bulk and crack-free thin film morphologies. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**: 335–344.
- [11] HARADA T, IKEDA S, NG Y H, *et al.* Rhodium nanoparticle encapsulated in a porous carbon shell as an active heterogeneous catalyst for aromatic hydrogenation. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**: 2190–2196.
- [12] GAO HAI-XIA, CHENG GUO-FENG, CHENG RONG-MIN, *et al.* Study on the photocatalytic property of complex based on nanometer  $\text{ZnO}/\text{PS}$ . *Chemistry*, 2006, **8**(7): 591–595.
- [13] MUKTHA B, DARRIET J, MADRAS G, *et al.* Crystal structure and photocatalysis of the triclinic polymorphs of  $\text{BiNbO}_4$  and  $\text{BiTaO}_4$ . *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(12): 3919–3925.
- [14] NUR H, IKEDA S, OHTABI B. Phase-boundary catalysis: a new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide. *Chem. Commun.*, 2000(22): 2235–2236.
- [15] FAN XIAO-XING, YU TAO, ZOU ZHI-GANG. The synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  and its application in photocatalysis. *Journal of Functional Materials*, 2006, **37**(1): 6–9.